

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022616 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 226/06,
226/10, 226/04, 220/34, 220/60, 2/38, 8/44, A61K 7/06,
7/48Heidelberg (DE). WOOD, Claudia [DE/DE]; Nibelun-
genstr. 5, 69469 Weinheim (DE). FAUL, Dieter [DE/DE];
Buchenweg 9, 67150 Niederkirchen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008097

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 378.7 12. August 2002 (12.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHRISSTOFFELS,
Lysander [NL/DE]; Chenover Str.2, 67117 Limburgerhof
(DE). ANGEL, Maximilian [DE/DE]; Bayernstr.12,
67105 Schifferstadt (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE];
Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE). MATHAUER,
Klemens [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: CROSS-LINKED CATIONIC COPOLYMERS COMPRISING REGULATORS, AND USE THEREOF IN COSMETIC
PREPARATIONS FOR HAIR(54) Bezeichnung: VERNETZTE KATIONISCHE COPOLYMERE MIT REGLERN UND IHRE VERWENDUNG IN HAAR-
KOSMETISCHEN ZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymers in cosmetic preparations for hair. Said polymers can be obtained by (i) radically initiated copolymerisation of monomer mixtures consisting of (a) at least one cationic monomer or quaternisable monomer (b), optionally a water-soluble monomer, (c) optionally another radically copolymerisable monomer, (d) at least one monomer acting as a cross-linking agent and having at least two ethylenically unsaturated, non-conjugated double bonds, and (e) at least one regulator; and by (ii) subsequent quaternisation or protonation of the polymers, provided that a non-quaternised or only partially quaternised monomer is used as monomer (a).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind durch (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren (b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren, (c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und (e) mindestens einem Regler(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird, in haarkosmetischen Zubereitungen.

Vernetzte kationische Copolymere mit Reglern und ihre Verwendung in haarkosmetischen Zubereitungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

10

- (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
- (b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren,
- (c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

15

- (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und
- (e) mindestens einem Regler

20

und anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird, als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, in haarkosmetischen Zubereitungen

25

sowie die Verwendung dieser Polymere als Konditioniermittel in kosmetischen Zubereitungen.

Kationische Polymere werden als Konditioniermittel in kosmetischen Formulierungen eingesetzt. Anforderungen an Haar-

30

konditioniermittel sind z.B. eine starke Reduktion der erforderlichen Kämmkraft im nassen wie auch im trockenen Haar, gute Entwirrung beim ersten Durchkämmen (engl. "Detangling") und gute Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Außerdem verhindern kationische Polymere die elektrostatische Aufladung

35

des Haares.

In Shampoos werden vor allem kationische Zellulose-Derivate (Polyquaternium-10) oder Guar-Gum Derivate eingesetzt. Allerdings beobachtet man bei diesen Verbindungen einen build-up Effekt,

40

d.h. das Haar wird bei mehrfacher Anwendung mit dem Conditioner belegt und fühlt sich beschwert an.

Für die Konditionierung und Festigung von keratinösen Substanzen wie Haar, Nägel und Haut werden seit Jahren auch synthetische

45

Polymere eingesetzt. Zudem werden synthetische Polymere in kosmetischen Formulierungen, die Pigmente oder kosmetisch wirk-

same Aktivkomponenten enthalten, als Verträglichkeitsvermittler zur Erreichung einer homogenen, stabilen Formulierung eingesetzt.

Zum Beispiel finden Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallyl-
5 ammoniumchlorid (Polyquaternium 7) Verwendung. Diese haben allerdings den Nachteil hoher Restmonomergehalte, da Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid ungünstige Copolymerisationsparameter aufweisen.

- 10 Trotz der umfangreichen Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei Polymeren zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares. Der Verbesserungsbedarf besteht ebenso bei Polymeren zur Erzeugung
15 von gut kämmbarem, entwirrbarem Haar und zur Konditionierung von Haut und Haar in ihren sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestand-
20 teilen auszeichnen.

Weiterhin besteht Bedarf nach Polymeren, die als Konditioniermittel für kosmetische Zubereitungen geeignet sind und die mit einem hohen Feststoffgehalt hergestellt werden können.

- 25 Von besonderem Interesse sind Polymere, die einen hohen Feststoffgehalt haben, eine geringe Viskosität aufweisen unter gleichzeitigen guten anwendungstechnischen Eigenschaften (wie beispielsweise Kämmbarkeit).
- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein kationisches Konditioniermittel für kosmetische Zubereitungen, insbesondere Shampoos zu finden, welche die genannten Nachteile nicht aufweist.
- 35 Quaternisierte Polymere und ihre Verwendung als Konditioniermittel in Haarpflegeformulierungen sind bekannt.

- Kationische Polymere werden häufig als Konditioniermittel in haarkosmetischen Formulierungen eingesetzt. Sie bewirken in
40 erster Linie eine Verbesserung der Nasskämmbarkeit des Haares. Außerdem verhindern kationische Polymere die elektrostatische Aufladung des Haares.

- So wird z.B. in der EP-A-0 246 580 die Verwendung von unver-
45 netzten Homo- und Copolymeren von 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchloriden in kosmetischen Mitteln beschrieben. Die EP-A-0 544 158 und US-A-4,859,756 beanspruchen die Verwendung von unvernetzten

Homo- und Copolymeren von chloridfreien, quaternisierten N-Vinylimidazolen in kosmetischen Zubereitungen. Aus der EP-A-0 715 843 ist die Verwendung von unvernetzten Copolymeren aus einem quaternisierten N-Vinylimidazol, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpyrrolidon sowie optional einem weiteren Comonomer in kosmetischen Zubereitungen bekannt.

Die DE-A-28 21 239 (US-A-4,348,380) und DE-A-31 06 974 beschreiben Copolymere von quaternisierten Diallylammoniumverbindungen in haarkosmetischen Zubereitungen. Die US-A-5,275,809, EP-A-0 522 755, EP-A-0 521 665 und EP-A-0 521 666 offenbaren Copolymere mit Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid für die Verwendung in Shampoos. In keiner der vorstehend genannten Schriften ist ein vernetztes Polymer beschrieben.

Weiterhin werden auch vernetzten kationischen Copolymere und deren Verwendung als wasserlösliche und wasserunlösliche Zusätze in verschiedenste Bereichen beschrieben. Die US-A-4,806,345 beschreibt vernetzte kationische Verdicker für kosmetische Formulierungen aus quaterniertem Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylamid.

Die WO 93/25595 beschreibt vernetzte kationische Copolymere auf Basis quaternisierter Dialkylaminoalkylacrylate oder Dialkylaminoalkylacrylamiden. Als Anwendung wird der Einsatz dieser vernetzten Copolymere als Verdicker in kosmetischen Zubereitungen vorgeschlagen. Diese Polymere enthalten keine Regler.

DE 3 209 224 beschreibt die Herstellung von vernetzten Polymerisaten auf Basis N-Vinylpyrrolidon und (quaternisiertem) N-Vinylimidazol. Diese Polymerisate werden für die Verwendung als Adsorbentien und Ionenaustauscher beansprucht. Sie sind hochvernetzt, wasserunlöslich, wenig quellbar und daher nicht geeignet als Konditionierungsmittel in kosmetischen Formulierungen.

Vernetzte, agglomerierte Vinylimidazol-Copolymerisate werden in der WO 96/26229 als Farbstoffübertragungsinhibitoren genannt. Sie sind hochvernetzt, wasserunlöslich, wenig quellbar und daher nicht geeignet als Konditionierungsmittel in kosmetischen Formulierungen.

Aus der US-A-4,058,491 sind vernetzte kationische Hydrogele aus N-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon und einem quaternisierten basischen Acrylat sowie weiteren Comonomeren bekannt. Diese Gele werden zur Komplexbildung und kontrollierten Freisetzung anionischer Wirksubstanzen vorgeschlagen.

Die DE-A-42 13 971 beschreibt Copolymerisate aus einer ungesättigten Carbonsäure, quaternisiertem Vinylimidazol und optional weiteren Monomeren und einem Vernetzer. Die Polymere werden als Verdickungs- und Dispergiermittel vorgeschlagen.

- 5 Die Verfahrensweise des Verdickens durch Protonierung eines wasserlöslichen, vernetzten Aminoalkyl(meth)acrylat wird in der EP-A-0 624 617 und EP-A-0 027 850 beschrieben.

Die WO 96/37525 beschreibt die Herstellung von vernetzten

- 10 Copolymeren aus u.a. N-Vinylpyrrolidon und quaternisierten Vinylimidazolen in Gegenwart von Polymerisationsreglern und ihre Verwendung insbesondere in Waschmitteln.

Die WO 97/35544 beschreibt die Verwendung von vernetzten

- 15 kationischen Polymeren mit Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten bzw. -(meth)acryl-amiden in Shampooszusammensetzungen.

Die DE-A-197 31 907 beschreibt die Verwendung von vernetzten kationischen Copolymeren, die N-Vinylimidazole enthalten, in

- 20 haarkosmetischen Formulierungen.

EP 0 893 117 und EP 1 064 924 beschreiben hochmolekulare vernetzte Polymere, die eine gute konditionierende Wirkung in Shampoos aufweisen, während die entsprechenden nieder-

- 25 molekularen unvernetzten Polymere nur eine geringe Wirksamkeit als Konditionierungsmittel zeigen.

Nachteil dieser obengenannten Erfindungen ist, dass die Herstellung dieser Polymerisate als Lösungen bei sehr niedriger

- 30 Feststoffgehalt erfolgt weil anders die Viskositäten dieser Lösungen zu hoch sind. Zusätzlicher Nachteil ist die Erzeugung eines relativ großen Anteil von ungelösten Gelpartikeln. Dies führt zu einer Vielzahl von anwendungstechnischen Nachteilen, wie beispielsweise längere Polymerisationszeiten, lange Filtrations- und Abfüllzeiten. Aufgrund des geringen Feststoffgehaltes ergeben sich hohe Kosten bei der Herstellung (Kesselkapazitäten) sowie hohe Transportkosten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es Polymerisate zur Ver-

- 40 fügung zu stellen, die sich für kosmetischen Zubereitungen, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen eignen (konditionierende Eigenschaften), eine befriedigenden Viskosität besitzen und dabei gleichzeitig mit einem hohen Feststoffgehalt herstellbar sind. Von besonderem Interesse waren Polymerisate, welche weniger
45 Gelpartikel als die Polymerisate des Standes der Technik, insbesondere der EP 0 893 117, enthalten.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Polymerisate diese Aufgabe lösen.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft Polymere, die erhältlich
5 sind durch

- (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus
 - 10 (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
 - (b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren,
 - (c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren
 - 15 (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und
 - (e) mindestens einem Regler
- 20 (ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft Polymere, die erhältlich
25 lich sind durch (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

- (a) 1 bis 99,98 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% mindestens eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
- 30 (b) 0 bis 98,98 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 97,98 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
- 35 (c) 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
- 40 (d) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen und
- 45 (e) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% eines Reglers

und (ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird, als Konditionierungsmittel für Zusammensetzungen in der Haarkosmetik.

5

Die so erhältlichen Polymere eignen sich für die Verwendung in haarkosmetischen Zubereitungen.

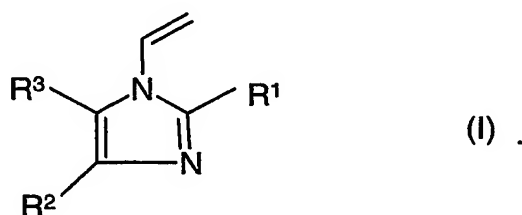
Die so erhältlichen Polymere eignen sich als Konditionierungsmittel

10 in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in haut- und/oder haarkosmetischen Zubereitungen.

Bevorzugt ist die Verwendung in Shampoos.

15 Geeignete Monomere (a) sind die N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I), worin R¹ bis R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht

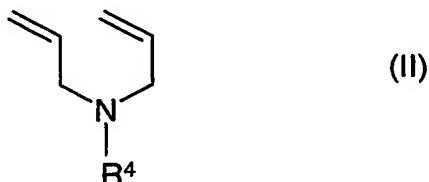
20



25

Weiterhin eignen sich Diallylamine der allgemeinen Formel (II), worin R⁴ für C₁-C₂₄-Alkyl steht

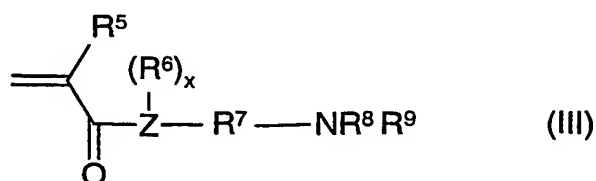
30



35

Weiterhin eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide der allgemeinen Formel (III),

40



45

wobei R⁵, R⁶ unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R⁷ für ein Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R⁸, R⁹ für C₁-C₂₄ Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit x = 1 oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit x = 0.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

10 Tabelle 1

	R ¹	R ²	R ³
	H	H	H
	Me	H	H
15	H	Me	H
	H	H	Me
	Me	Me	H
	H	Me	Me
	Me	H	Me
20	Ph	H	H
	H	Ph	H
	H	H	Ph
	Ph	Me	H
	Ph	H	Me
	Me	Ph	H
25	H	Ph	Me
	H	Me	Ph
	Me	H	Ph

Me = Methyl

30 Ph = Phenyl

Weitere brauchbare Monomere der Formel (I) sind die Ethyl-, Propyl- oder Butyl-Analoga der in Tabelle 1 aufgelisteten Methyl-substituierten 1-Vinylimidazole.

35

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind Diallylamine, worin R⁴ für Methyl, Ethyl, iso- oder n-Propyl, iso-, n- oder tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl steht. Beispiele für längerkettige Reste R⁴ sind

40 Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Pentadecyl, Octadecyl und Icosayl.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat,
N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat,
45 N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,
N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat,

- N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat,
N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat,
5 N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid,
N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid,
N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid,
N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid,
N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid,
10 N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid,
N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid.

- Bevorzugte Beispiele für Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinyl-
imidazoliumchlorid und -methosulfat, Dimethyldiallylammonium-
15 chlorid sowie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(di-
methylamino)propyl]methacrylamid, die durch Methylchlorid,
Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternisiert wurden.

- Besonders bevorzugte Monomere (a) sind 3-Methyl-1-vinyl-
20 imidazoliumchlorid und -methosulfat und Dimethyldiallylammonium-
chlorid, ganz besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinyl-
imidazoliumchlorid und -methosulfat.

- Die Monomere (a) können entweder in quaternisierter Form als
25 Monomere eingesetzt werden oder nicht-quaternisiert polymerisiert
werden, wobei man im letzteren Fall das erhaltene Polymer ent-
weder quaternisiert oder protoniert.

- Zur Quaternisierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
30 bis (III) eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis
24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid,
Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexyl-
chlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide,
insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete
35 Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethyl-
sulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternisierung der basischen
Monomere der allgemeinen Formel (I) bis (III) kann auch mit
Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart
von Säuren durchgeführt werden.

- 40 Die Quaternisierung des Monomeren oder eines Polymeren mit
einem der genannten Quaternisierungsmittel kann nach allgemein
bekannten Methoden erfolgen.

- 45 Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethyl-
sulfat oder Diethylsulfat.

Die Quaternisierung des Polymeren kann vollständig oder auch nur teilweise erfolgen. Der Anteil quaternisierter Monomere (a) im Polymeren kann über einen weiten Bereich variieren und liegt z.B. bei etwa 20 bis 100 Mol.-%.

5

Zur Protonierung eignen sich beispielsweise Mineralsäuren wie HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, sowie Monocarbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure und Essigsäure, Dicarbonsäuren und mehrfunktionelle Carbonsäuren, wie z.B. Oxalsäure und Zitronensäure, sowie alle anderen

10 protonenabgebenden Verbindungen und Substanzen, die in der Lage sind, das entsprechende Vinylimidazol oder Diallylamin zu protonieren. Insbesondere eignen sich wasserlösliche Säuren zur Protonierung.

15 Die Protonierung des Polymers kann entweder im Anschluss an die Polymerisation erfolgen oder bei der Formulierung der kosmetischen Zusammenstellung, bei der in der Regel ein physiologisch verträglicher pH-Wert eingestellt wird.

20 Unter Protonierung ist zu verstehen, dass mindestens ein Teil der protonierbaren Gruppen des Polymers, bevorzugt 20 bis 100 Mol.-%, protoniert wird, so dass eine kationische Gesamtladung des Polymers resultiert.

25 Als Monomere der Gruppe (b) werden solche Verbindungen bevorzugt, die sich bei einer Temperatur von 25°C in Wasser zu mehr als 5 Gew.% lösen. Falls die Polymere Monomere der Gruppe (b) enthalten, so können sie in Mengen bis zu 98,98 Gew.-% vorhanden sein. Besonders bevorzugt sind sie in Mengen von 22 bis

30 97,98 Gew.-%, insbesondere 45 bis 85 Gew.-% enthalten.

Geeignete von (a) verschiedene wasserlösliche Monomere (b) sind N-Vinyllactame, z.B. N-Vinylpiperidon, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid,

35 N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylate, oder Alkylethylenglykol(meth)-acrylate mit 1 bis 50 Ethylenglykoleinheiten im Molekül.

40

Besonders bevorzugt werden als Monomere (b) N-Vinyllactame eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

Außerdem eignen sich von Monomer (a) verschiedene N-Vinyl-

45 imidazole der allgemeinen Formel (I), worin R¹ bis R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, Diallylamine der allgemeinen Formel (II), sowie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylates und Dialkyl-

aminoalkyl(meth)acrylamides der allgemeinen Formel (III), z.B. Dimethylaminoethylmethacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylamid.

- 5 Ferner eignen sich ungesättigte Carbonsäuren und ungesättigte Anhydride, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder ihre entsprechenden Anhydride sowie ungesättigte Sulfonsäuren, wie z.B. Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure, sowie die Salze der ungesättigten Säuren, wie z.B.
- 10 die Alkali- oder Ammoniumsalze.

- Als von Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere (c) eignen sich C₁-C₄₀-Alkylester der (Meth)acrylsäure, wobei die Ester abgeleitet werden von linearen, verzweigt-kettigen oder carbo-
- 15 cyclischen Alkoholen, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)-acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, oder Ester von alkoxylierten Fettalkoholen, z.B. C₁-C₄₀-Fettalkoholen, umgesetzt mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, insbesondere
- 20 C₁₀-C₁₈-Fettalkohole, umgesetzt mit 3 bis 150 Ethylenoxid-einheiten. Weiterhin eignen sich N-Alkyl-substituierte Acrylamide mit linearen, verzweigt-kettigen oder carbocyclischen Alkylresten wie N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid.

25

- Ferner eignen sich Styrol, Vinyl- und Allylester von C₁-C₄₀-Carbonsäuren, die linear, verzweigt-kettig oder carbocyclisch sein können, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylneononanoat, Vinylneoundekansäure, t-Butyl-benzoesäurevinylester,
- 30 Alkylvinylether, beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, Butylvinylether, Stearylvinylether.

- Acrylamide, wie N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid und N-Alkyl-substi-
- 35 tuierte Acrylamide mit linearen, verzweigt-kettigen oder carbocyclischen Alkylresten, wobei der Alkylrest die oben für R⁴ angegebenen Bedeutungen besitzen kann.

- Als Monomere (c) eignen sich insbesondere C₁ bis C₂₄-, ganz
- 40 besonders C₁ bis C₁₀-Alkylester der (Meth)acrylsäure, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)-acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und Acrylamide wie N-tert.-Butylacrylamid oder N-tert.-Octylacrylamid.

Falls die Polymere Monomere der Gruppe (c) enthalten, so können sie in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-% darin enthalten sein.

- 5 Monomere (d), die eine vernetzende Funktion besitzen, sind Verbindungen mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen im Molekül.

- 10 Geeignete Vernetzer (d) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

15

- Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 20 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylen-35 glykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer 30 den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylol-35 propan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt 40 werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

- Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester 45 einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für

solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten

5 Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren
10 mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet als Monomere (d) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische
15 Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

20 Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan,
25 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

30 Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

35 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

40 Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten
45 Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden solche Vernetzer eingesetzt, die in der Monomermischung löslich sind.

Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittriallylether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit

5 Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

- 10 Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin
- 15 umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Die Monomere (a) bis (e) können jeweils einzeln oder im Gemisch mit anderen Monomeren der gleichen Gruppe eingesetzt werden.

- 20 Die Copolymerisation erfolgt in Gegenwart mindestens eines Reglers (e). Als Regler (Polymerisationsregler) werden Verbindungen mit hohen Übertragungskonstanten bezeichnet. Regler beschleunigen Kettenübertragungsreaktionen und bewirken damit eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades der resultierenden
- 25 Polymeren, ohne die Bruttoreaktions-Geschwindigkeit zu beeinflussen.

Bei den Reglern kann man zwischen mono-, bi- oder polyfunktionalen Regler unterscheiden je nach Anzahl der funktionellen

- 30 Gruppen im Molekül, die zu einen oder mehreren Kettenübertragungsreaktionen führen können. Geeignete Regler werden beispielsweise ausführlich beschrieben von K.C. Berger und G. Brandrup in J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1989, S. II/81 - II/141.
- 35 Als Regler eignen sich beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd. Ferner können auch als Regler eingesetzt werden: Ameisensäure, ihre Salze oder Ester, 2,5-Diphenyl-1-hexen, Ammoniumformiat, Hydroxylammoniumsulfat, und Hydroxylammoniumphosphat.
- 40 Weitere geeignete Regler sind Halogenverbindungen wie Alkylhalogenide, wie Tetrachlormethan, Chloroform, Bromtrichlormethan, Bromoform, Allylbromid, und Benzylverbindungen, wie Benzylchlorid oder Benzylbromid.
- Weitere geeignete Regler sind Allylverbindungen, wie z.B. Allyl-
- 45 alkohol, funktionale Allylether, wie Allyl Ethoxylate, alkyl allyl ether, oder Glycerin Monoallylether.

Bevorzugt werden als Regler Verbindungen eingesetzt, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

Verbindungen dieser Art sind beispielsweise anorganische
5 Hydrogensulfite, Disulfite und Dithionite oder organische
Sulfide, Disulfide, Polysulfide, Sulfoxide, Sulfone. Folgende
Regler werden beispielhaft genannt: Di-n-butylsulfid, Di-n-octyl-
sulfid, Diphenylsulfid, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Diiso-
propyldisulfid, Di-n-butylldisulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyl-
10 disulfid, Diethanolsulfid, Di-t-butyltrisulfid, Dimethylsulfoxid,
Dialkylsulfid, Dialkyldisulfid und/oder Diarylsulfid.

Besonders bevorzugt sind organische Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

15

Bevorzugt als Polymerisationsregler eingesetzte Verbindungen sind Thiole (Verbindungen, die Schwefel in Form von SH-Gruppen erhalten, auch als Mercaptane bezeichnet). Bevorzugt sind als
Regler mono-, bi- und polyfunktionale Mercaptane, Mercapto-
20 alkohole und/oder Mercaptocarbonsäuren.

Beispiele für diese Verbindungen sind Allylthioglykolate, Ethyl-
thioglykolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol,
3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessig-
25 säure, 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thio-
glycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie
n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan.

Besonders bevorzugte Thiole sind Cystein, 2-Mercaptoethanol,
30 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, Thioglycerin,
Thioharnstoff.

Beispiele für bifunktionale Regler, die zwei Schwefel in gebundener Form enthalten sind bifunktionale Thiole wie z.B.
35 Dimercaptopropan-sulfonsäure (Natrium Salz), Dimercaptobernstein-
säure, Dimercapto-1-propanol, Dimercaptoethan, Dimercaptopropan,
Dimercaptobutan, Dimercaptopentan, Dimercaptohexan, Ethylen-
glykol-bis-thioglykolate und Butandiol-bis-thioglykolat.

40 Beispiele für polyfunktionale Regler sind Verbindungen, die mehr als zwei Schwefel in gebundener Form enthalten. Beispiele hierfür sind trifunktionale und/oder tetrafunktionale Mercaptane.

45

Bevorzugte trifunktionale Regler sind trifunktionale Mercaptane, wie z.B.

Trimethylolpropan tris(2-mercaptoethanat), Trimethylolpropan tris(3-mercaptopropionat), Trimethylolpropan tris(4-mercapto-
 5 butanat), Trimethylolpropan tris(5-mercaptopentanat), Trimethylolpropan tris(6-mercaptohexanat), Trimethylolpropan tris(2-mercaptoacetat).

Glyceryl thioglycolat, glyceryl thiopropionat, glyceryl thio-
 10 ethylat, glycerylthiobutanat.

1,1,1-Propanetriyl tris-(Mercaptoacetat), 1,1,1-Propanetriyl tris-(Mercaptoethanat), 1,1,1-Propanetriyl tris-(Mercapto-
 proprionat), 1,1,1-Propanetriyl tris-(Mercaptobutanat)
 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol tris-(Mercaptoacetat),
 15 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol tris-(Mercaptoethanat),
 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol tris-(Mercaptopropionat),
 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol tris-(Mercaptobutanat).

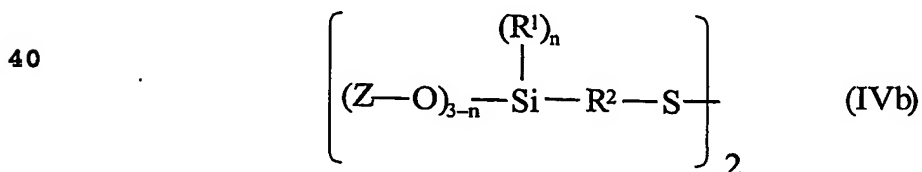
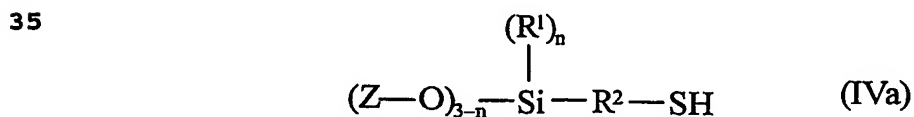
Besonders bevorzugte trifunktionale Regler sind

20 Glyceryl thioglycolat, Trimethylolpropan tris(2-mercaptoacetat, 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol tris-(Mercaptoacetat).

Bevorzugte tetrafunktionale Mercaptane sind

Pentaerythritol tetraquis (2-mercaptoacetat)
 25 Pentaerythritol tetraquis(2-mercaptoethanat), Pentaerythritol tetraquis(3-mercaptopropionat), Pentaerythritol tetraquis-(4-mercaptobutanat), Pentaerythritol tetraquis(5-mercaptopentanat), Pentaerythritol tetraquis(6-mercaptohexanat).

30 Als weitere polyfunktionale Regler eignen sich Si-Verbindungen, die durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (IVa) entstehen. Weiterhin eignen sich als polyfunktionale Regler Si-Verbindungen der Formel (IVb).



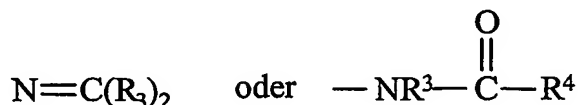
in der

n ein Wert von 0 bis 2 ist,

R¹ eine C₁-C₁₆-Alkylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet

R² eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe, die Cyclohexyl- oder Phenylgruppe bezeichnet,

Z für eine C₁-C₁₈ Alkylgruppe, C₂-C₁₈-Alkylengruppe oder C₂-C₁₈-Alkynylgruppe steht, deren Kohlenstoffatome durch nichtbenachbarte Sauerstoff- oder Halogenatome ersetzt sein können, oder für eine der Gruppen



15 in denen

R₃ eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe bedeutet und

R₄ eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe bezeichnet.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen IVa, darunter vor allem

20 Mercaptopropyltrimethoxysilan und Mercaptopropyltriethoxysilan.

Alle genannten Regler können einzeln oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man auf 1 Gew.-Teil eines Vernetzers (Monomer (d)) 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2, und insbesondere 0,25 bis 1 Gew.-Teile eines Polymerisationsreglers (e) ein.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Polymere, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

35

(a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

(b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,

40 (c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

(d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen, und

45 (e) mindestens einem polyfunktionellen Regler

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

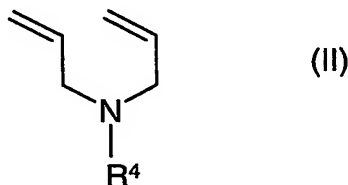
5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Polymere, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

10

(a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diallylaminen der allgemeinen Formel (II), worin R⁴ für C₁-C₂₄-Alkyl steht

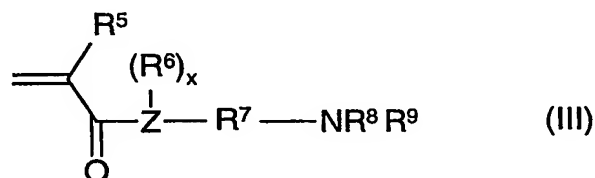
15



20

und N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden und -methacrylamiden der allgemeinen Formel (III),

25



30

wobei R⁵, R⁶ unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R⁷ für ein Alkylenrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R⁸, R⁹ für C₁-C₂₄ Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit x = 1 oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit x = 0,

35

(b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,

(c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,

40

(d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen, und

(e) mindestens einem Regler

45

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

5 WO 93/25592 beschreibt vernetzte Polymere aus quaternisierten Aminoalkylacrylaten oder -acrylamiden mit Vinylactamen. Diese Polymere werden ohne Regler hergestellt.

Ein weitere Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur
10 Herstellung von Polymeren durch radikalische initiierte Copolymerisation eines Monomerengemisches aus

- (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
- 15 (b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,
- (c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren
- (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten
- 20 Doppelbindungen,
- in Gegenwart eines polyfunktionellen Reglers (e)

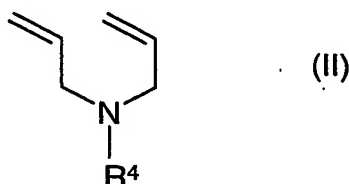
und anschließender Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell
25 quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

Ein weitere Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch radikalisch initiierte Copolymerisation eines Monomerengemisches von

- 30
- (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diallylaminen der allgemeinen Formel (II), worin R⁴ für C₁-C₂₄-Alkyl steht

35

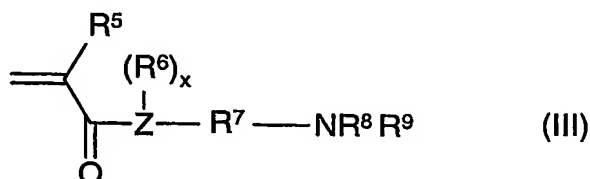
40



45

und N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden und -methacrylamiden der allgemeinen Formel (III),

5



10

wobei R⁵, R⁶ unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R⁷ für ein Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R⁸, R⁹ für C₁-C₂₄ Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit x = 1 oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit x = 0,

15

- (b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,
- (c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
- (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

20

25 in Gegenwart eines Reglers (e)

und anschließender Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

30 Die Herstellung der Polymerisate kann nach den an sich bekannten Verfahren der radikalisch initiierten Polymerisation, z.B. durch Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Fällungspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder umgekehrte Emulsionspolymerisation erfolgen, ohne
35 dass die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind.

Die Monomeren (a), (d), (e) und gegebenenfalls (b) und (c) werden nach Art einer Lösungspolymerisation in Wasser und/oder polaren organischen Lösemitteln copolymerisiert. Geeignete polare

40 organische Lösemittel sind beispielsweise mit Wasser mischbare Verbindungen wie Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Aceton, Glykole wie Ethylenglykol, Propylen-glykol, Butandiol-1,4, diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetra-ethylenglykol sowie Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und

45 Propylenoxid sowie veretherte Polyalkylenglykole, die beispielsweise durch Alkylierung von Alkylenglykolen und Polyalkylen-glykolen erhältlich sind. Geeignet sind beispielsweise die C₁- bis

C₄-Alkylendgruppen enthaltenden Glykole oder Polyethylenglykole. Die Veretherung kann ein- oder auch beidseitig erfolgen. Weitere geeignete Lösemittel sind Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Aceton. Man kann entweder ein einziges Lösemittel einsetzen
5 oder die Copolymerisation auch in Gegenwart von Lösemittelmischungen durchführen. Besonders bevorzugte Lösemittel sind Wasser, C₁- bis C₃-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und n-Propanol sowie Mischungen der genannten Lösemittel. Die Lösemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge ein-
10 gesetzt, dass man Copolymerisat-Lösungen mit einem Copolymerisat-Gehalt von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% erhält.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Regler (e), gegebenenfalls als Lösung in Wasser und/oder einem C₁-C₄ Alkohol
15 dem Reaktionsansatz zudosiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Verfahren als Batchfahrweise durchgeführt. Hierbei ist bevorzugt, den Regler (e) in der Vorlage vorzulegen.
20

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Verfahren als Zulauffahrweise durchgeführt. Dabei werden einzelne oder alle Reaktionsteilnehmer ganz oder teilweise, absatzweise oder kontinuierlich, gemeinsam oder in getrennten Zuläufen
25 zu einer Reaktionsmischung gegeben. So kann man beispielsweise zu einem Gemisch der Monomeren und eines Lösemittels bei der Polymerisationstemperatur innerhalb einer gegebenen Zeit eine Lösung des Polymerisationsreglers und eine Initiatorlösung kontinuierlich oder absatzweise zugeben. Es ist jedoch auch möglich,
30 eine Mischung aus Regler und Initiator der auf Polymerisationstemperatur erwärmten Vorlage zuzudosieren. Eine andere Variante besteht darin, den Initiator unterhalb oder bei der Polymerisationstemperatur in die Vorlage zu geben und nur den Regler oder eine Lösung des Reglers nach Erreichen der Polymerisations-
35 temperatur innerhalb eines vorgegebenen Zeitraums dem Reaktionsgemisch zuzuführen. In einer weiteren Variante werden zu einem Gemisch aus Regler (e), Monomeren (a) und gegebenenfalls Monomeren (b) und (c) und einem Lösemittel der Initiator und der Vernetzer (d) nach Erreichen der Polymerisations-temperatur zuge-
40 geben. Man kann auch die Vorlage auf Polymerisationstemperatur erwärmen und dann Regler (e), Initiator und Monomere (d) in getrennten Zuläufen oder gemeinsam zugeben. Selbstverständlich können auch Regler (e), Initiator, Monomere (d) und Monomere (a) und gegebenenfalls Monomere (b) und (c) zu einer auf Poly-
45 merisationstemperatur erwärmten Vorlage gegeben werden. Vorzugsweise verwendet man Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem Teil der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b)

und (c) sowie gegebenenfalls weitere Komponenten als Vorlage. Besonders bevorzugt ist hierbei eine Verfahrensweise, bei der die Polymerisationsregler (e) während der Polymerisation der Monomeren kontinuierlich oder portionsweise zudosiert werden.

5

Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 130°C und bei Normaldruck oder unter Eigendruck.

- Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die
- 10 hierfür üblichen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-
- 15 bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat / Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid / Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumhydroxymethansulfinat. Die
- 20 Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

- Das Molekulargewicht und der K-Wert der Polymerisate lässt sich
- 25 in an sich bekannter Weise durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise Polymerisationsdauer, Polymerisationstemperatur oder Initiatorkonzentration, und durch den Gehalt an Vernetzer, und Regler in einem breiten Bereich variieren.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt der Fachmann die Reaktionsbedingungen so, dass Polymerisate entstehen, welche eine Viskosität unter 15000 mPas (gemessen nach Brookfield, Spindel 4, 12 Upm, 25°C) aufweisen.

35

- Die Konzentration der Monomeren im Reaktionsmedium beträgt üblicherweise 5 bis 60 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 10 bis 45 Gew.-%. Die Polymerisation wird so geführt, dass eine sichtbare Vergelung des Reaktionsansatzes unterbleibt. Sofern
- 40 Gelteilchen entstehen sollten, haben diese einen Durchmesser von weniger als 1 mm, vorzugsweise weniger als 500 nm, bestimmt durch Streulichtmessung im gewählten Reaktionsmedium. Die entstehenden Copolymerisate sind in dem Reaktionsmedium homogen löslich.

- 45 Die K-Werte der Polymerisate liegen in einem Bereich zwischen 10 bis 350, vorzugsweise 20 bis 200 und besonders bevorzugt 35 bis 110. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie,

Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 25°C 0,1 %ig in 5 Gew.-% Kochsalzlösung gemessen.

Die bei der Polymerisation entstandenen Mischungen können im Anschluss an den Polymerisationsprozess einer physikalischen oder chemischen Nachbehandlung unterworfen werden. Solche Verfahren sind beispielsweise die bekannten Verfahren zur Restmonomerenreduzierung wie z.B. die Nachbehandlung durch Zusatz von Polymerisationsinitiatoren oder Mischungen mehrerer Polymerisationsinitiatoren bei geeigneten Temperaturen oder Erhitzen der Polymerisationslösung auf Temperaturen oberhalb der Polymerisationstemperatur, eine Nachbehandlung der Polymerlösung mittels Wasserdampf oder Strippen mit Stickstoff oder Behandeln der Reaktionsmischung mit oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien, Adsorptionsverfahren wie die Adsorption von Verunreinigung an ausgewählten Medien wie z.B. Aktivkohle oder eine Ultrafiltration. Es können sich auch die bekannten Aufarbeitungsschritte anschließen, beispielsweise geeignete Trockenverfahren wie Sprüh-, Gefrier- oder Walzentrocknung oder an die Trocknung anschließende Agglomerationsverfahren. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen restmonomerenarmen Mischungen können auch direkt in den Handel gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere können vorteilhaft in kosmetischen Zubereitungen verwendet werden, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen.

Der Begriff der kosmetischen Zubereitungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können in hautkosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasive-seifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Dusch- und Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Polymere in kosmetischen Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, in Nagelpflegemitteln sowie in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik angewendet.

5 Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Hautpflegemitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln, Deodorantien, Lichtschutzmitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Antiaknemitteln, Make-up, Maskara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstiften, Eyelinern, Rouges, Pudern und Augenbrauenstiften.

10

Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscresmes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegeelotionen und Feuchthalteelotionen vor.

15

In den kosmetischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Polymere besondere Wirkungen entfalten. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch
20 als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in den hautkosmetischen

25 Zubereitungen in einem Anteil von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in

30 einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Pulver, Mousse, Milch oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymeren und geeigneten Lösungsmitteln noch in der

35 Kosmetik übliche Zusätze, wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren,
40 pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser

45 und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Poly-

ole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

Als weitere übliche Zusätze können enthalten sein Fettkörper, wie
5 mineralische und synthetische Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle
und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoff-
atomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl,
Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren,
Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C₆-C₃₀-Fettsäuren,
10 Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes
Lanolin und azetyliertes Lanolin. Selbstverständlich können auch
Mischungen derselben verwendet werden.

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind ver-
15 netzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie
Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Carboxymethyl-
cellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole,
Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinyl-
pyrrolidon.

20

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen
Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt
werden sollen.

25 Als herkömmliche Polymere eignen sich beispielsweise anionische,
kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate
von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere
30 von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von
Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare
Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete
Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Meth-
acrylsäure (z.B. Luvimer[®] 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und
35 Methacrylsäure (z.B. Luvimer[®] MAE), Copolymere aus N-tert.-Butyl-
acrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold[®] 8, strong),
Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls
weitere Vinylester (z.B. Luviset[®] Marken), Maleinsäureanhydrid-
copolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Poly-
40 siloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinyl-
pyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol[®] VBM),
Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben
Monomeren, wie z.B. C₄-C₃₀-Alkylester der Meth(acrylsäure),
C₄-C₃₀-Alkylvinylester, C₄-C₃₀-Alkylvinylether und Hyaluronsäure.

45

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat[®] FC, Luviquat[®] HM, Luviquat[®] MS, Luviquat[®] Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/
5 Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat[®] PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat[®] Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan.

10

Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und
15 deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von

20 Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden in kosmetischen

25 Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt.

Solche Formulierungen liegen vorteilhafterweise in Form von Emulsionen bevorzugt als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser-
30 (O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich und gegebenenfalls vorteilhaft andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen usw.

35

Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

Die Emulsionen enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymer
40 übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser.

45 Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch

Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, Dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

So kann eine erfindungsgemäß brauchbare Hautcreme z.B. als W/O-
5 Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist.

Die Konzentration des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emul-
10 sions-Typ etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion; die Fettphase macht etwa 20 und 60 Gew.-% aus und die wässrige Phasen etwa 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um diejenigen, welche in diesem Emulsionstyp üblicher-
15 weise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter: C₁₂-C₁₈-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern von Hydroxystearinsäure und C₁₂-C₃₀-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und Glycerin oder Polyglyzerin; Kondensaten von Ethylenoxid und Propylenglycolen; oxypropylenierten/oxyethylenierten
20 C₁₂-C₂₀-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen; aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht, wie Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxyethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und
25 Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolin-alkohol.

Zu geeigneten Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, zählen Kohlenwasserstofföle,
30 wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karitéöl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn
35 unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetyl-
40 ricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Silikon-glycol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, kann man auch Wachse verwenden, wie z.B. Carnauba-Wachs, Candellilawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

5

Im allgemeinen werden diese Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in den Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von 70 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Ingredienzen zu und

10 fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man die wasserlöslichen Ingredienzen vorher gelöst hat; man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit hat, lässt sie dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

15

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Pflegeemulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise

20 verdickt vorliegt.

Die wässrige Phase der O/W-Emulsion der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls

25 - Alkohole, Diole oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycolmonoethylether;

- übliche Verdickungsmittel bzw. Gelbildner, wie z.B. vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide
30 wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

35 Die Ölphase enthält in der Kosmetik übliche Ölkomponenten, wie beispielsweise:

- Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, beispielhaft Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat, Oleyloleat;
40 außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie Jojobaöl;
45

- verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und -wachse;
- Silikonöle wie Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus;
- Dialkylether;
- 10 - Mineralöle und Mineralwachse;
- Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter C₈-C₂₄-Alkancarbonsäuren; sie können ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen Ölen, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen.

Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

Die Herstellung kann durch Aufschmelzen der Ölphase bei ca. 80°C erfolgen; die wasserlöslichen Bestandteile werden in heißem Wasser gelöst, langsam und unter Rühren zur Ölphase zugegeben; homogenisiert und kaltgerührt.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich auch zur Verwendung in Wasch- und Duschgel-Formulierungen sowie Badepräparaten.

Solche Formulierungen enthalten neben den erfindungsgemäßen Polymeren üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside, sowie Lipide, Parfümöle, Farbstoffe, organische Säuren, Konservierungsstoffe und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditioniermittel und Feuchthaltemittel.

In den Wasch, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-%.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylether-

carboxylate, Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen
5 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat,
10 Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine,
15 Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Lauryl-
20 betain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen
25 mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäure-ester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide,
30 Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Wasch, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

35 Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulose-derivate (Polyquaternium-4, -10), Guar-hydroxypropyltrimethyl-
40 ammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

Weiterhin können die Wasch- und Duschgel-Formulierungen und Badepräparate Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser 5 enthalten.

Haarkosmetische Zubereitungen umfassen insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder 10 Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haar-emulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfarbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen 15 als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform 20

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 25 c) 0 bis 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

30 Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder 35 neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, 40 Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

5

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze;

- 10 Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat,
- 15 Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure
- 20 (z.B. Luviskol® VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balancer CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 0/55

- 25 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120
- 30 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/Cl-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl
- 35 N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37
- 40 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyn® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ48 (Eastman).

45

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

- 5 Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat[®] FC, Luviquat[®] HM, Luviquat[®] MS, Luviquat[®] Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat[®] PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat[®] Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).
- 10
- 15 Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

- Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.
- 20
- 25 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).
- 30

- Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).
- 35

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- 40
- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
 - b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittel
 - d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

5

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosol-haarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
 - 10 b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittel
 - d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile
- 15 Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.
- 20 Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfett-säureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.
- 25 Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyltrimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).
- 30 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfo-succinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate,
- 35 Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen
- 40 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- 5 b) 60 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05 bis 10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner
10 eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and)
15 Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene
20 Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.⁶

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt
25 werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers
- 30 b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
- c) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- d) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

35 In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate,
40 Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium,
45 sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen

1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt
1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl-
5 sulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat,
Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlauryl-
sulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamin-
dodecylbenzolsulfonat.

10 Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine,
Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate,
Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate,
Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

15 Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Lauryl-
betain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat
eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die
20 Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen
mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder ver-
zweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die
Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol.
Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fett-
25 säureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder
Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische
Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen,
30 beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter
Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den
erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu
35 zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung
Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinyl-
pyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat®
HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinyl-
pyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit
40 Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinyl-
caprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat®
Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10),
Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweiß-
hydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen
45 auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkyl-
siloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyether-
siloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen

36

sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Ein- trag	X TAA Monomer (d)	Y MCOH Monomer (e)	Y PE(MC) ₄ Monomer (e)	k-Wert 5 % NaCl Lösung	Feststoff gehalt (%)	Tel Quel Viskosität (mPas)	Kämmkraftreduktion			
							Nass		Trocken	
							(note)	(%)	(note)	(%)
1	0,75	0,3	-	73,4	10	450	1-2	53%	1-2	72%
2	0,75	0,3	-	77,8	12	12800	1-2	51%	1-2	80%
3	0,75	-	0,3	88,7	10	3700	1-2	49%	1-2	83%
V1	0,75	-	-	n.m.	12	>50000	1-2	52%	1-2	74%
V2	-	0,3	-	24	13	150	2-	13%	2+	34%
V3	0,75	-	-	83	7	3200	1-2	50%	1-2	75%

Verwendete Abkürzungen (Gew.-% jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge)

TAA = Triallylamin (Gew.-%)

MCOH = Mercaptoethanol (Gew.-%)

PE(MC)₄ = Pentaerythrit tetramercaptoacetat (Gew.-%)

n.m. = Nicht Messbar durch zu große Menge Gelpartikeln in der Lösung

Die Viskosität wurde bestimmt mit einem Brookfield Viskosimeter mit Spindel 4, 12 Upm bei 25°C.

Beispiele

A: Herstellung der Polymere 1 bis 3

5

In einer Rührapparatur wurden 85,9 g N-Vinylpyrrolidon, 47,7 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat (45 % in Wasser), X g Triallylamin (Menge in Tabelle 1) Y g Regler (Menge und Regler in Tabelle 1) und unterschiedliche Mengen Wasser (750 bis 920 g abhängig von Feststoffgehalt; Angabe zur Feststoffgehalt in Tabelle 1), vorgelegt und unter Rühren im Stickstoffstrom auf 65°C aufgeheizt. Dann wurde 25 g eines Zulaufs, bestehend aus 1,6 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 65 g Wasser, in 3 Stunden zudosiert. Nach Ende des Zulaufs ließ man eine weitere 15 Stunde bei 65°C rühren. Danach wurde die Polymerisationstemperatur erhöht bis 70°C und wurde der restliche Zulauf des 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorids über 1 weitere Stunden zugegeben. Nach Ende dieser Zulauf wurde für 2 weitere Stunden gerührt.

20

Man erhielt farblose Polymerlösungen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten und Viskosität (Angaben in Tabelle 2).

Die Vergleichsversuche wurden entsprechend durchgeführt mit den 25 in Tabelle 1 genannten Komponenten.

B: Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate mit den Polymerisaten der Vergleichsbeispiele

30 Zur anwendungstechnischen Untersuchung wurden die Polymere in einer Tensidlösung-Rezeptur mit nachfolgender Zusammensetzung eingesetzt:

40,0 %	Texapon NSO (Sodium Laureth Sulfat Lösung 28 %; Cognis)
35 10,0 %	Tego-Betain L7 (Cocamidopropyl Betain Lösung 30 %; Goldschmidt)
0,5 %	Polymerisat (Feststoffgehalt) ad 100 % Wasser

Bestimmung der Kämmbarkeit

40

Die folgende Arbeitsanleitung beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nass- und Trockenkämmbarkeit von Haaren nach der Behandlung mit Konditioniermitteln. Alle Messungen wurden im Klimaraum bei 65 % relativer Feuchte und 21°C durchgeführt.

45

Verwendete Geräte

Nasskämmbarkeit: Frank Zug/Druck-Prüfgerät
Trockenkämmbarkeit: Diastron Kraftmesssystem
Digitalwaage: (Oberschalenwaage)

5

Haare:

a) europäisch, gebleicht: Haartressen der Fa. Wernesgrün
(Bleichung siehe unten)

10

b) asiatisch, unbehandelt: Haartressen der Fa. Wernesgrün
mit gesplissenen Spitzen

Folgende Prüfungen wurden durchgeführt:

15

- Nasskämmbarkeit nach Shampooanwendung an europäischen,
gebleichten Haaren
- Trockenkämmbarkeit nach Shampooanwendung an asiatischen
Haaren

20

Vorbehandlung / Reinigung der Haare:

25 Vor der Erstbenutzung wurden die asiatischen Haartressen in
einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol/Isopropanol/Aceton/Wasser
1:1:1:1) gereinigt bis die Haare im trockenen Zustand sauber
(d.h. nicht mehr verklebt) aussehen. Anschließend wurden die
Haare mit Natriumlaurylethersulfat gewaschen.

30 Die europäischen Haare wurden danach mit einer Bleichpaste
(7,00 g Ammoniumcarbonat, 8,00 g Calciumcarbonat, 0,50 g Aerosil
200, 9,80 g Wasserstoffperoxid (30 %ig), 9,80 g Vollentsalztes
Wasser) behandelt. Die Haartressen wurden in die Bleichpaste
vollständig eingetaucht, so dass eine umfangreiche Benetzung der
35 gesamten Haaroberfläche gewährleistet ist. Anschließend wurden
die Tressen zwischen den Fingern abgestreift um die überschüssige
Bleichpaste zu entfernen. Die Einwirkzeit, des somit verbleiben-
den Bleichmittels auf dem Haar, wird dem Grad der benötigten
Schädigung angepasst, beträgt in der Regel 15 bis 30 Minuten,
40 kann aber bedingt durch die Haarqualität schwanken. Danach wurden
die gebleichten Haartressen unter fließendem Leitungswasser
gründlich (2 Minuten) gespült und mit Natriumlaurylethersulfat
gewaschen. Anschließend wurden die Haare wegen der sogenannten
schleichenden Bleiche kurz in einer wässrigen, sauren Lösung
45 (z.B. Citronensäure) eingetaucht und mit Leitungswasser nach-
gespült werden.

Anwendungen:

Die Haartresse wird 1 Minute in die zu testende Tensidformulierung getaucht, 1 Minute shampooiert und anschließend 5 1 Minute unter fließendem Trinkwasser (handwarm) ausgespült.

I) Nasskämmbarkeit

Bestimmung Blindwert Nasskämmbarkeit: Die gewaschenen Haare wurden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor der Messung wurden sie zweimal mit Texapon N50 insgesamt 1 Minute shampooiert und 1 Minute ausgespült, damit sie definiert nass, d.h. gequollen sind. Vor Beginn der Messung wurde die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei 15 wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wurde die Tresse an der Halterung fixiert und mit der feinzinkigen Seite des Kammes in die feinzinkige Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm erfolgte bei jeder Messung gleichmäßig und spannungs- 20 frei. Die Messung wurde gestartet und mittels Software (EGRANUDO-Programm, Fa. Frank) ausgewertet. Die Einzelmessung wurde 5 bis 10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wurde notiert.

Bestimmung Messwert Nasskämmbarkeit: Nach der Bestimmung des Blindwertes wurden die Haare je nach gewünschter Anwendung 25 behandelt. Die Messung der Kämmkraft erfolgt analog der Blindwertbestimmung.

Auswertung:

30

$$\text{Kämmkraftabnahme nass [\%]} = 100 - (\text{Messwert} * 100 / \text{Blindwert})$$

II) Trockenkämmbarkeit

35 Bestimmung Blindwert Trockenkämmbarkeit: Die gewaschenen Haare wurden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor Beginn der Messung wurde die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wurde 40 die Tresse an der Halterung fixiert und in die feinzinkige Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm erfolgte bei jeder Messung gleichmäßig und spannungsfrei. Die Messung wurde gestartet und mittels Software (mtt-win, Fa. DIA-STRON) ausgewertet. Die Einzelmessung wurde 5- bis 10 mal wieder- 45 holt. Der errechnete Mittelwert wurde zusammen mit der Standardabweichung notiert.

Bestimmung Messwert Trockenkämmbarkeit: Nach der Bestimmung des Blindwertes wurden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt und über Nacht getrocknet. Die Messung der Kämmkraft erfolgte analog der Blindwertbestimmung. Auswertung:

5

$$\text{Kämmkraftabnahme nass [\%]} = 100 - (\text{Messwert} \cdot 100 / \text{Blindwert})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere (Beispiele 1 bis 3)

10 zeigen gute anwendungstechnische Eigenschaften und lassen sich mit hohen Feststoffgehalten herstellen.

Im Vergleich dazu liefern Polymere, die ohne Monomer (e) hergestellt wurden, zu hohe Viskositäten (V-1) oder zu niedrigen Feststoffgehalt (V-3). Polymere, die durch Polymerisation in Anwesenheit eines Reglers aber ohne Vernetzer hergestellt wurden (V-2) zeigen gute Viskositäten, sind aber hinsichtlich ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften unbefriedigend.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere liefern, die Trockenkämmbarkeit, insbesondere aber die Nasskämmbarkeit betreffend, hervorragende Resultate. Ein weiterer Vorzug ist, dass mit dem erfindungsgemäßen Polymeren auch klare (Wasch-) Formulierungen möglich sind.

25

Ein weiterer Vorzug ist, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisate mit hohen Feststoffgehalten herstellbar sind.

Beispiel 4

30

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g Dimethyldiallylammoniumchlorid-Lösung (65 %ig) unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 0,3 g Mercaptoethanol in 30 g Isopropanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 2 g Divinylethylenharnstoff in 30 ml Isopropanol während 1,5 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Beispiel 5

45 In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 100 g Dimethyldiallylammoniumchlorid-Lösung (65 %ig) unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C

aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2,5 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 8 g N,N'-Divinylethylenharnstoff in 70 ml i-Propanol während 1,9 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

10 Beispiel 6

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 6 g Methylenbisacrylamid, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g 2-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat-Lösung (45 %ig) während 2 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Beispiel 7

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g 2-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat-Lösung (45 %ig) unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 4 g Divinylethylenharnstoff in 30 ml i-Propanol während 1,75 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Beispiel 8

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylatmethylchlorid-Salzlösung (50 %ig) unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 5 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 10 g Divinylethylenharnstoff in 70 ml i-Propanol während 1,85 Stunden zuge-

geben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

5

Beispiel 9

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser und 100 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylatmethylchlorid-Salzlösung (50 %ig)

- 10 unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 5 g Mercaptoethanol in 30 g Wasser und parallel ein zweiter Zulauf aus 8 g Triethylenglykoldiacrylat in 50 ml Wasser
- 15 während 2 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

20 Beispiel 10

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser und 50 g Vinylpyrrolidon und 50 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylatmethylchlorid-Salzlösung (50 %ig) unter Rühren mit einem Ankerrührer

- 25 bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 1 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 1 g Mercaptoethanol in 30 g Isopropanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 2 g Divinylethylenharnstoff in 30 ml Isopropanol während 1,5 Stunden zugegeben.
- 30 Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Isopropanol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Beispiel 11 - Klares Conditioner Shampoo

35	%	Inhaltsstoff	INCI
	15,00	Tego Betain L 7	Cocamidopropylbetain
	10,00	Amphotensid GB 2009	Dinatrium Cocoamphodiacetat
	5,00	Cremophor PS 20	Polysorbat 20
	5,00	Plantacare 2000	Decylglucosid
40	3,00	Stepan PEG 6000 DS	PEG-150 Distearat
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Zitronensäure	
	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
45	2,00	Rewopal LA 3	Laureth-3
	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 12 - Conditioner Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	30,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
	6,00	Dehyton G	Natrium Cocoamphoacetat
5	6,00	Dehyton K	Cocamidopropylbetain
	3,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfate, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
	0,1-1,0	Aktive Substanz	Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1
10	2,00	Dimethicone	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Zitronensäure	
	1,00	Natriumchlorid	
15	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 13 - Conditioner Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	30,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
20	6,00	Dehyton G	Natrium Cocoamphoacetat
	6,00	Dehyton K	Cocamidopropylbetain
	3,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfate, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
25	0,1-1,0	Aktive Substanz	Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2
	2,00	Amidodimethicone	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Zitronensäure	
30	1,00	Natriumchlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 14 - Conditioner Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
35	40,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
	10,00	Dehyton K	Cocamidopropylbetain
	3,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
40	0,1-1,0	Aktive Substanz	Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2
	2,00	Dow Corning 3052	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Zitronensäure	
45	2,00	Cocamido DEA	
	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

45

Beispiel 15 - Conditioner Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	30,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfate
	6,00	Dehyton G	Sodium Cocoamphoacetat
5	6,00	Dehyton K	Cocamidopropylbetain
	3,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
	0,1-1,0	Aktive Substanz	Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2
10	2,00	Dimethicone	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Zitronensäure	
	2,00	Cocamido DEA	
15	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 16 - Anti-Dandruff Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	40,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
20	10,00	Tego Betain L 7	Cocamidopropylbetain
	10,00	Rewopol SB FA 30	Dinatrium Laurethsulfo- succinat
	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
25	0,1-1,0	Aktive Substanz	Conditionerpolymer gemäß Beispiel 3
	0,50	Crinipan AD	Climbazol
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
30	q.s.	Zitronensäure	
	0,50	Natrium Chlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 17 - Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
35	25,00	Sodium Laurethsulfat	
	5,00	Cocamidopropylbetain	
	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
40	0,1-1,0	Aktive Substanz	Conditionerpolymer gemäß Beispiel 3
	2,0	Cocamido DEA	
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
45	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 18 - Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	20,00	Ammonium Laurethsulfat	
	15,00	Ammonium Laurylsulfate	
5	5,00	Cocamidopropylbetain	
	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 3	
10	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	0,50	Natrium Chlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

15 Beispiel 19 - Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	20,00	Natrium Laurethsulfat	
	15,00	Natrium Laurylsulfat	
	5,00	Cocamidopropylbetain	
20	2,50	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2	
	q.s.	Parfum	
25	q.s.	Konservierungsmittel	
	0,50	Natrium Chlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 20 - Klares Douche Gel

	%	Inhaltsstoff	INCI
30	40,00	Texapon NSO	Natrium Laurethsulfat
	5,00	Plantacare 2000	Decyl Glucosid
	5,00	Tego Betain L 7	Cocamidopropylbetain
	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 2	
35	1,00	D-Panthenol USP	Panthenol
	q.s.	Parfum	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Zitronensäure	
	2,00	Natrium Chlorid	
40	ad 100	Wasser demineralisiert	Aqua dem.

Beispiel 21 - Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
	12,00	Texapon N 70	Natrium Laurethsulfat
	1,50	Plantacare 2000	Decyl Glucosid
5	2,50	Dehyton PK 45	Cocamidopropylbetain
	5,00	Lamesoft PO 65	Coco-Glucosid Glyceryloleat
	2,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfate, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
10	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Sicovit Sunset	Sunset Yellow C.I. 15 985
		Yellow 85 E 110	
	q.s.	Parfum	
15	1,00	Natrium Chlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert	

Beispiel 22 - Shampoo

	%	Inhaltsstoff	INCI
20	12,00	Texapon N 70	Natrium Laurethsulfat
	1,50	Plantacare 2000	Decyl Glucosid
	2,50	Dehyton PK 45	Cocamidopropylbetain
	5,00	Lamesoft PO 65	Coco-Glucosid Glyceryloleat
25	2,00	Euperlan PK 771	Natrium Laurethsulfat, Glycol Distearat, Cocamid MEA, Laureth-10
	0,1-1,0	Aktive Substanz Conditionerpolymer gemäß Beispiel 1	
	q.s.	Konservierungsmittel	
	q.s.	Sicovit Sunset	Sunset Yellow C.I. 15 985
30		Yellow 85 E 110	
	q.s.	Parfum	
	1,00	Natrium Chlorid	
	ad 100	Wasser demineralisiert	

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind durch

5

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

10

(a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

(b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren,

(c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

15

(d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen, und

(e) mindestens einem Regler

20

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird,

in haarkosmetischen Zubereitungen.

25 2. Verwendung von Polymeren, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

30

(a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

(b) gegebenenfalls einem wasserlöslichen Monomeren,

(c) gegebenenfalls einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

35

(d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomer mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen, und

(e) mindestens einem Regler

40

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird,

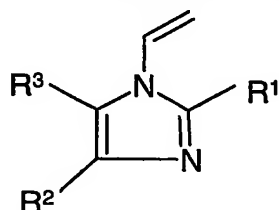
als Konditionierungsmittel in kosmetischen Zubereitungen.

45

3. Verwendung nach Anspruch 2 in haut- und/oder haarkosmetischen Zubereitungen.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als
5 Monomer (a) N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I), worin R¹ bis R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, verwendet werden

10



15

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Monomer (b) N-Vinyllactame verwendet werden.

20

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Regler (e) Verbindungen verwendet werden, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

25

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei als Regler Thiole verwendet werden.

30

8. Polymere, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

35

(a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren

(b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,

40

(c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

(d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen, und

45

(e) mindestens einem polyfunktionellen Regler

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

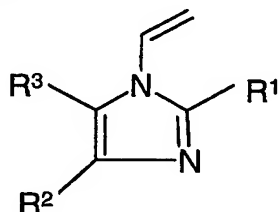
50

9. Polymere nach Anspruch 8, wobei als Monomer (a) N-Vinyl-imidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I), worin R^1 bis R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht, verwendet werden.

5

10. Polymere nach Anspruch 8, wobei als Monomer (b) Vinyl lactame verwendet werden.

10



15

11. Polymere nach Anspruch 8, wobei als polyfunktionelle Regler (e) Verbindungen verwendet werden, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

- 20 12. Polymere nach Anspruch 11, wobei als polyfunktionelle Regler (e) Thiole verwendet werden.

13. Polymere nach Anspruch 8, die erhältlich sind durch

- 25 (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

- (a) 1 bis 99,98 Gew.-% mindestens eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
30 (b) 0 bis 98,98 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
(c) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren und
(d) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch
35 ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und
(e) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen Reglers

- 40 (ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

45

14. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch radikalische initiierte Copolymerisation eines Monomergemisches aus

- 5 (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren
 (b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,
 (c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren
 10 (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen,

in Gegenwart eines polyfunktionellen Reglers (e)

15

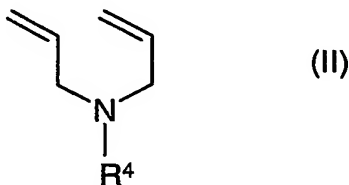
und anschließender Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

20 15. Polymere, die erhältlich sind durch

(i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus

- 25 (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dialkylaminen der allgemeinen Formel (II), worin R^4 für C_1 - C_{24} -Alkyl steht

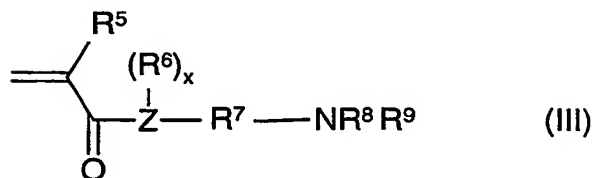
30



35

und N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden und -methacrylamiden der allgemeinen Formel (III),

40



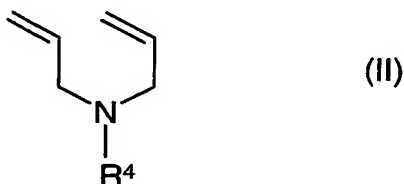
45

wobei R⁵, R⁶ unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R⁷ für ein Alkylenrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R⁸, R⁹ für C₁-C₂₄ Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit x = 1 oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit x = 0,

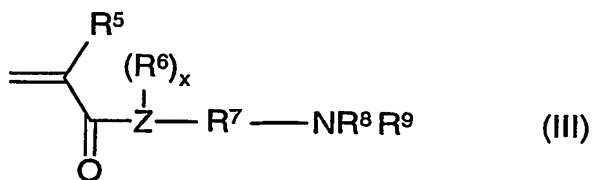
- 5
- (b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,
- 10 (c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
- (d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen, und
- 15 (e) mindestens einem Regler
- (ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.
- 20

16. Polymere nach Anspruch 15, erhältlich durch

- (i) radikalisch initiierte Copolymerisation von Monomergemischen aus
- 25 (a) 1 bis 99,98 Gew.-% eines kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diallylaminen der allgemeinen Formel (II), worin R⁴ für C₁-C₂₄-Alkyl steht
- 30



und N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden und -methacrylamiden der allgemeinen Formel (III),



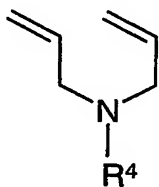
wobei R^5 , R^6 unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R^7 für ein Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R^8 , R^9 für C_1 - C_{24} Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit $x = 1$ oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit $x = 0$,

- (b) 0 bis 98,98 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Monomeren,
- (c) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,
- (d) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen, und
- (e) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Reglers

(ii) anschließende Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

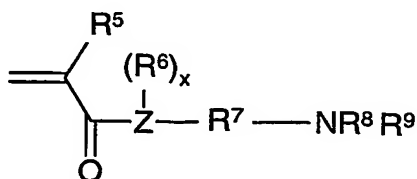
17. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch radikalisch initiierte Copolymerisation eines Monomerengemisches von

- (a) mindestens einem kationischen Monomeren oder quaternisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diallylaminen der allgemeinen Formel (II), worin R^4 für C_1 - C_{24} -Alkyl steht



(II)

und N,N-Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten und N,N-Dialkylaminoalkylacrylamiden und -methacrylamiden der allgemeinen Formel (III),



(III)

wobei R⁵, R⁶ unabhängig für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen, R⁷ für ein Alkylenrest mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkylreste und R⁸, R⁹ für C₁-C₂₄ Alkylreste. Z steht für ein Stickstoffatom zusammen mit x = 1 oder für ein Sauerstoffatom zusammen mit x = 0,

(b) gegebenenfalls mindestens einem wasserlöslichen Monomeren,

(c) gegebenenfalls mindestens einem weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,

(d) mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht-konjugierten Doppelbindungen,

in Gegenwart eines Reglers (e)

und anschließender Quaternisierung oder Protonierung des Polymeren, sofern als Monomeres (a) ein nicht oder nur partiell quaternisiertes Monomer eingesetzt wird.

18. Verwendung der Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13 und/oder Ansprüche 15 bis 16 in kosmetischen Zubereitungen.

19. Verwendung der Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13 und/oder Ansprüche 15 bis 16 als Konditioniermittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No

PCT/EP 03/08097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F226/06 - C08F226/10 C08F226/04 - C08F220/34 - C08F220/60 /
 C08F2/38 C08F8/44 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 05274 A (BASF AG ;DIEING REINHOLD (DE); ZEITZ KATRIN (DE); HILDEBRANDT VOLK) 3 February 2000 (2000-02-03) claims; examples; table column 10, line 25 - line 38 column 11, line 4 - line 14 column 3, line 21 -column 9, line 43	1-19
X	WO 96 37525 A (BASF AG ;SCHADE CHRISTIAN (DE); DETERING JUERGEN (DE); STEIN STEFA) 28 November 1996 (1996-11-28) cited in the application claims 1-4; examples page 5, line 35 -page 8, line 39 page 9, line 17 -page 10, line 2 --- -/--	8-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2003

Date of mailing of the international search report

05/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/08097

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANONYMOUS: "Dispersants and hyperdispersants and their applications" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, vol. 443, no. 109, March 2001 (2001-03), XP007127825 ISSN: 0374-4353 the whole document ----	1-3,6-8, 11-19
X	ANONYMOUS: "Cationic polymeric thickeners useful in fabric softeners" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, vol. 429, no. 116, January 2000 (2000-01), XP007125401 ISSN: 0374-4353 the whole document ----	8,10-17
X	EP 0 574 335 A (SNF) 15 December 1993 (1993-12-15) claims 1-3 page 3, line 37 -page 4, line 5 page 5, line 35 -page 6, line 4; example 7 ----	8,11-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 May 1997 (1997-05-30) -& JP 09 003793 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 7 January 1997 (1997-01-07) abstract ----	8,11-17
A	EP 0 893 117 A (BASF AG) 27 January 1999 (1999-01-27) cited in the application the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/08097

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0005274	A	03-02-2000	DE 19833287 A1 CN 1311798 T WO 0005274 A1 EP 1117696 A1 JP 2002521505 T US 6482917 B1	27-01-2000 05-09-2001 03-02-2000 25-07-2001 16-07-2002 19-11-2002
WO 9637525	A	28-11-1996	DE 19519339 A1 CA 2217336 A1 DE 59603491 D1 WO 9637525 A1 EP 0828762 A1 JP 11505870 T US 5962613 A	28-11-1996 28-11-1996 02-12-1999 28-11-1996 18-03-1998 25-05-1999 05-10-1999
EP 0574335	A	15-12-1993	FR 2692292 A1 CA 2097127 A1 DE 69302221 D1 DE 69302221 T2 EP 0574335 A1 US 5393381 A	17-12-1993 12-12-1993 23-05-1996 10-10-1996 15-12-1993 28-02-1995
JP 09003793	A	07-01-1997	NONE	
EP 0893117	A	27-01-1999	DE 19731764 A1 CN 1209991 A EP 0893117 A2 JP 11079957 A	28-01-1999 10-03-1999 27-01-1999 23-03-1999

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentsymbol

PCT/EP 03/08097

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F226/06 C08F226/10 C08F226/04 C08F220/34 C08F220/60
C08F2/38 C08F8/44 A61K7/06 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 05274 A (BASF AG ;DIEING REINHOLD (DE); ZEITZ KATRIN (DE); HILDEBRANDT VOLK) 3. Februar 2000 (2000-02-03) Ansprüche; Beispiele; Tabelle Spalte 10, Zeile 25 - Zeile 38 Spalte 11, Zeile 4 - Zeile 14 Spalte 3, Zeile 21 -Spalte 9, Zeile 43	1-19
X	WO 96 37525 A (BASF AG ;SCHADE CHRISTIAN (DE); DETERING JUERGEN (DE); STEIN STEFA) 28. November 1996 (1996-11-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4; Beispiele Seite 5, Zeile 35 -Seite 8, Zeile 39 Seite 9, Zeile 17 -Seite 10, Zeile 2 ----- -/--	8-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

28. November 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

05/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ANONYMOUS: "Dispersants and hyperdispersants and their applications" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Bd. 443, Nr. 109, März 2001 (2001-03), XP007127825 ISSN: 0374-4353 das ganze Dokument ---	1-3, 6-8, 11-19
X	ANONYMOUS: "Cationic polymeric thickeners useful in fabric softeners" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Bd. 429, Nr. 116, Januar 2000 (2000-01), XP007125401 ISSN: 0374-4353 das ganze Dokument ---	8, 10-17
X	EP 0 574 335 A (SNF) 15. Dezember 1993 (1993-12-15) Ansprüche 1-3 Seite 3, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 5 Seite 5, Zeile 35 -Seite 6, Zeile 4; Beispiel 7 ---	8, 11-17
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) -& JP 09 003793 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung ---	8, 11-17
A	EP 0 893 117 A (BASF AG) 27. Januar 1999 (1999-01-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-19

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationaler Anzeichen

PCT/EP 03/08097

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0005274 A	03-02-2000	DE 19833287 A1 CN 1311798 T WO 0005274 A1 EP 1117696 A1 JP 2002521505 T US 6482917 B1	27-01-2000 05-09-2001 03-02-2000 25-07-2001 16-07-2002 19-11-2002
WO 9637525 A	28-11-1996	DE 19519339 A1 CA 2217336 A1 DE 59603491 D1 WO 9637525 A1 EP 0828762 A1 JP 11505870 T US 5962613 A	28-11-1996 28-11-1996 02-12-1999 28-11-1996 18-03-1998 25-05-1999 05-10-1999
EP 0574335 A	15-12-1993	FR 2692292 A1 CA 2097127 A1 DE 69302221 D1 DE 69302221 T2 EP 0574335 A1 US 5393381 A	17-12-1993 12-12-1993 23-05-1996 10-10-1996 15-12-1993 28-02-1995
JP 09003793 A	07-01-1997	KEINE	
EP 0893117 A	27-01-1999	DE 19731764 A1 CN 1209991 A EP 0893117 A2 JP 11079957 A	28-01-1999 10-03-1999 27-01-1999 23-03-1999